

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Problem Image Mailbox.**

Czech/Translation

**Czechoslovakian Socialist Republic
Office for inventions and discoveries
Patent 192 658 B-1**

International classification C. 22 B. 30/04

Date of application: 22 January 1976, P.V. 3 96-76

Date published: 29 December 1978

Date issued: 30 September 1981

Inventors:

Dušan Sichrovský, Anna Sichrovská and Michal Babinský

Title:

HYDRIDE METHOD FOR PREPARING HIGHLY PURE ARSENIC

The invention concerns a new method for the production of metallic arsenic of high purity which is suitable for preparing intermetallic compounds having semiconductor properties.

The highly pure arsenic can be prepared by various methods. The simplest are physical (vacuum sublimation or pressure distillation of arsenic), which, however, are suitable only for preliminary purification of arsenic which does not contain sulfur or antimony, selenium or tellurium. When sublimation of arsenic is performed in a stream of hydrogen the sulfur, selenium and tellurium can easily be removed. These elements form relatively stable, volatile hydrides. Another possibility is to bind the three elements noted above to lead. Upon the dissolution of arsenic in molten lead, the impurity compounds PbS, PbSe, and PbTe are formed which have significantly lower vapor pressure than arsenic. Upon distillation of the Pb-As melt therefore one

can obtain arsenic practically free of these elements. In order to achieve a sufficiently low level of concentration of the impurity it is necessary to repeat the above-mentioned purification method several times which reduces the yield of highly pure arsenic by 10 to 30%.

Better results are obtained by the above noted methods in combination with chemical methods. So-called chloride procedures as well as oxide and hydride procedures have been developed, which are named according to the compounds of arsenic which are predominantly purified by the process in question. The first of the above mentioned procedures has been used on a large industrial scale.

The chloride process for preparing highly pure arsenic consists of preparing arsenic chloride of a predominantly by the reaction of elemental chlorine with metallic arsenic. The arsenic chloride is then purified by rectification, optionally previously reduced by extraction with HCl. The purified AsCl_3 is reduced to metallic arsenic with hydrogen. The arsenic obtained in this way still contains traces of chloride and oxide and therefore must be purified by sublimation.

The oxide method for purifying arsenic starts either directly with arsenic oxide or the latter is prepared from arsenic previously purified by sublimation by calcination in a stream of oxygen. The arsenic oxide is then purified by sublimation a stream of oxygen and by crystallization from a solution in HCl. The reduction of the As_2O_3 is conducted either with pure hydrogen or with hydrogen obtained by pyrolysis of ammonia at high temperatures

The hydride method for purifying arsenic starts with arsine (AsH_3) prepared by reduction of arsenic compounds. Arsine of highest purity is prepared by reducing sodium polyarsenide with ammonium bromide in a medium of liquid ammonia, if necessary by reduction of the oxide or chloride of arsenic with lithium-aluminum hydride. The arsine thus prepared practically does not require further purification. After washing with water, alkaline solutions and drying, by pyrolysis it is possible to prepare metallic arsenic of satisfactory purity. The arsine prepared by reduction of arsenic chloride with sodium hydroborate must be purified by rectification before pyrolysis.

Practical experience has shown that the above-noted methods require for their realization relatively complicated technological equipment. The chloride and especially the oxide method consist of several technological operations; each of which requires special equipment which cannot be combined into one continually operating industrial line. The same can be said concerning the hydride process of preparation in which rectification of the arsine is necessary. The division of the technological operations into several separate parts requires the operating personnel to handle equipment containing highly poisonous arsine compounds. The preparation of highly pure arsine and its thermal decomposition (first two methods mentioned above) does indeed permit the use of a continuously operating and remote-controlled technology line, but the initial chemical substances are costly, which significantly reduces the economy of production.

The above-noted shortcomings are eliminated by the process for preparing highly pure arsenic according to the invention, which is characterized by the preparation of arsine by a technologically not demanding reaction of the arsenide of a metal of the second or third group of the Periodic System such as zinc with an acid such as HCl. The arsine obtained contains a large number of liquid or gaseous impurities (H_2 , H_2S , O_2 , water vapor etc.) and solid impurities (volatiles) which must be removed. The oxygen is eliminated by chemisorption in a solution of a reducing agent; hydrogen sulfide and other gasses having an acid character by the action of strong bases. The water vapor is captured on solid phosphorus oxide. The arsine purified by this process may still contain hydrides unstable at high temperatures (a fact related to the composition of the initial materials) and in that case is necessary to decompose these compounds thermally into their components. The level of the heating temperature is limited within the range of 100-600°C, because at higher temperatures there may be a significant decomposition of the arsine. The above-noted purification operations cannot free the arsine of the entrained solid particles which must be captured by filtration through a porous substance with a porous size smaller than 10 μm . The arsine thus purified is decomposed by heating at a temperature of 500-1200°C into arsenic vapor and hydrogen. The arsenic vapor is condensed in the last phase of preparation of the arsenic at a temperature 100-500°C into the required solid modification of arsenic. One usually obtains metallic arsenic at a temperature of 300-400°C. For some purposes is necessary to have powdered arsenic. For its

preparation it is advisable to dilute the arsine r arsenic vapor with an inert gas or with hydrogen and only then to obtain the solid arsenic phase by cooling.

The method according to the invention has significant advantages over the presently known procedures, because it starts with a raw material of technical quality and permits the preparation of high-purity arsenic from it with simple equipment. Practical experience has shown that equipment may be remote-controlled which reduces the risks of intoxication of the operating personnel, and the process can be conducted continuously, thereby achieving high production capacity in a relatively small space. The momentary quantities of arsine in the equipment are very small, which further reduces the possibility of intoxication in the case of accidental malfunctioning of the equipment.

From the equipment (arsenic vapor condenser) pure hydrogen is discharged with an arsine content lower than 10^{-3} vol.%. It can therefore be calcined it without the risk of polluting the air with health-hazardous arsenic compounds.

Example:

Arsine prepared by decomposing 3.5 kg of technical zinc arsenide (containing 6% As) with an aqueous solution of HCl (content 20% HCl) is washed with an alkaline solution of pyrogallol with a composition of 11% pyrogallol p.a., 22% sodium hydroxide p.a., 67% H₂O) and brought into contact with chunk sodium hydroxide p.a. weighing 1 kg and then into contact with powdered phosphorus oxide p.a. weighing 10.1 kg. The arsine is then heated to a temperature of 550°C and after cooling to standard temperature filtered through a substance with 10 µm pores. Repeated

heating of the gas to a temperature of 100°C causes complete decomposition of the arsine into its components. The arsenic vapor is condensed at the temperature of 400°C into the metallic modification of arsenic. From the above noted quantity of initial zinc arsenide one obtains 1 kg of highly pure arsenic containing 99.999 to 99.9999% As.

Claims

- 1. Hydride method for preparing highly pure arsenic, characterized by the fact that the arsenide of a metal of the second or third group of the Periodic System is decomposed with water or an aqueous solution of acid after which the resulting arsine is freed of the impurity oxygen by chemisorption in a solution of a reducing agent, the impurities hydrogen sulfide and hydrogen selenide by the action of strong bases, especially alkaline metal hydroxides and the moisture content by the action of phosphorus oxide, and after filtration through a porous substance with a pore size smaller than 10 μm the arsine is decomposed by heating to the temperature 500-1200°C, preferably 600-900°C and the arsenic vapor is condensed out of the gas phase at the temperature 100-500°C.**
- 2. Method as in claim 1, characterized by the fact that the arsine before filtration is freed of impurities of unstable compounds, especially hydrides, by their thermal decomposition at temperatures of 100-600°C.**
- 3. Process as in claims 1-2 characterized by the fact that the arsine before its decomposition is diluted with a gas, especially hydrogen, in a quantity of no greater than 500 vol.parts of diluting gas per 1 vol.part of arsine.**

4. Process as in claims 1-3 characterized by the fact that the mixture of arsenic vapor and hydrogen forming through the decomposition of the arsine, before entering the condenser, is diluted with a gas, preferably hydrogen, in a quantity of no more than 800 vol. parts of diluting gas per 1 vol. part of initial gaseous mixture.



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 192 658

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 01 76
(21) PV 396-76

(51) Int. Cl.² C 22 B 30/04

(40) Zveřejněno 29 12 78
(45) Vydáno 30 09 81

(75)
Autor vynálezu

SICHROVSKÝ DUŠAN ing.,

SICHROVSKÁ ANNA a

BABINSKÝ MICHAL ing.CSc., ŽIAR NAD HRONOM

THE PATENT

29 OCT 1981

REFERENCE LIBRARY

(54) Hydridový způsob přípravy vysoce čistého arsenu

1

Vynález se týká nového způsobu výroby kovového arsenu vysoké čistoty, vhodného pro přípravu intermetalických sloučenin, které mají polovodičové vlastnosti.

Příprava vysoce čistého arsenu se může provádět různými způsoby. Nejjednodušší jsou fyzikální (vakuumová sublimace nebo tlaková destilace arsenu), které jsou však vhodné pouze k přečištění arsenu neobsahujícího síru, popřípadě antimon, selen nebo telur. Při provádění sublimace arsenu v proudu vodíku lze dobře odstranit i síru, selen a telur. Tyto prvky vytvářejí poměrně stálé, prchavé, hydridy. Jinou možností je vázat uvedené tři prvky na olovo. Při rozpouštění arsenu v roztaveném olovu, vytvářejí příměsi sloučeniny PbS, PbSe a PbTe, které mají podstatně nižší tenzi par, než arsen. Při destilaci taveniny Pb-As lze tedy získat arsen prakticky prostý těchto prvků. Pro dosažení dostatečně nízké úrovně koncentrací příměsí je potřebné uvedené čistící metody mnohonásobně opakovat, což snižuje výtěžek vysoce čistého arsenu na 10 až 30 %.

Lepší výsledky dávají uvedené metody v kombinaci s chemickými. Propracovány jsou tzv. postupy chloridové, oxidové a hydridové, nazvané podle sloučeniny arsenu, která je v daném způsobu převážně přečišťována. Prvý z výše jmenovaných postupů našel využití ve větším, provozním měřítku.

Chloridový postup přípravy vysoce čistého arsenu sestává z přípravy chloridu arsenitého, převážně působením elementárního chloru na kovový arsen. Chlorid arsenitý se dále čistí rektifikací popřípadě před ní zařazenou extrakcí kyselinou chlorovodíkovou. Vyčištěný AsCl_3 se redukuje na kovový arsen vodíkem. Takto získaný arsen ještě obsahuje stopy chloridu a oxidu a proto je třeba jej přechistit sublimací.

Oxidový způsob čištění arsenu vychází buď přímo z kysličníku arsenitého nebo se tento připravuje z arsenu přechištěného sublimací spalováním v proudě kyslíku. Kysličník arsenitý se dále čistí sublimací v proudě kyslíku a krystalizací z roztoku v kyselině chlorovodíkové. Redukce As_2O_3 se provádí buď čistým vodíkem, nebo vodíkem získaným pyrolysou amoniaku za vysokých teplot.

Hydridový způsob čištění arsenu vychází z arsínu (AsH_3), připraveného redukcí arsenových sloučenin. Nejčistější arsín se připravuje redukcí polyarsenidu sodných bromidem amonným v prostředí kapalného amoniaku, popřípadě redukcí kysličníku nebo chloridu arsenitého litium-alumínium-hydridem. Arsín takto připravený nevyžaduje téměř žádného čištění. Po promytí vodou, alkalickými roztoky a vysušení je možné z něho pyrolýzou připravit kovový arsen vyhovující čistoty. Arsín připravený redukcí chloridu arsenitého hydroboritanem sodným je nutno před pyrolýzou přechistit rektifikací.

Praktická zkušenost ukazuje, že uvedené způsoby vyžadují k realizaci poměrně složitá technologická zařízení. Chloridový a zvláště oxidový způsob se skládá z několika technologických operací; každá potřebuje zvláštní zařízení, která nemohou být spolu vázána do jediné, nepřetržitě pracující technologické linky. Toto lze říci také o hydridovém způsobu přípravy, u něhož je potřebná rektifikace arsínu. Dělení technologických operací na několik oddělených částí vyžaduje, aby obsluha zařízení manipulovala s vysoce jedovatými arsenovými sloučeninami. Příprava vysoce čistého arsínu a jeho tepelný rozklad (první dva způsoby výše uvedené) dovolují sice použít nepřetržitě pracující a dálkově ovládanou technologickou linku, avšak výchozí chemické látky jsou drahé, což značně snižuje ekonomii výroby.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy vysoce čistého arsenu podle vynálezu, který se vyznačuje přípravou arsínu technologicky nenáročnou reakcí arsenidu kovu 2. nebo 3. skupiny periodické soustavy, např. zinku kyselinou, např. chlorovodíkovou. Takto získaný arsín obsahuje celou řadu příměsí plyných (H_2 , H_2S , O_2 , vodní páru aj.) i pevných (úletů), které je nutno odstranit. Kyslíku se zbavuje chemisorpcí v roztoku redukčního činidla; sirovodíku a jiných plynů majících kyselý charakter působením silných zásad. Vodní pára se zachytí na pevném kysličníku fosforečném. Tímto způsobem čištěný arsín může ještě obsahovat se zvýšených teplot nestálé hydridy (což souvisí se složením výchozích surovin) a v tomto případě je potřebné tyto sloučeniny tepelně rozložit na své složky. Výška teploty zahřátí je omezena v rozmezí 100 až 600 °C, protože při vyšších teplotách může dojít i k značnému rozkladu arsínu. Uvedené čistící operace nezbavují arsín unášených pevných částic

kteřé je nutno zachytit filtrací přes porovitou látku s velikostí póru menší než $10\text{ }\mu\text{m}$. Takto vyčištěný arsin se zahřátím na teplotu $500\text{ až }1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ rozkládá na arsenové páry a vodík. Arsenové páry se v poslední fázi přípravy arsenu kondenzují při teplotě $100\text{ až }500\text{ }^{\circ}\text{C}$ na požadovanou pevnou modifikaci arsenu. Získává se obvykle kovová, při teplotě $300\text{ až }400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro některé účely je požadován arsen práškový. Při jeho přípravě je výhodné arsin nebo arsenové páry ředit inertním plynem nebo vodíkem a teprve potom získat pevnou arsenovou fázi ochlazením.

Způsob podle vynálezu přináší značné výhody ve srovnání s dosud známými postupy, protože vychází ze surovin technické jakosti a dovoluje z nich v jednoduchém zařízení připravit arsen vysoké čistoty. Praktická zkušenost ukázala, že zařízení může být dálkově ovládáno, což snižuje nebezpečí otravy obsluhujícího personálu a může pracovat nepřetržitě, čímž se dosahuje vysoké výrobní kapacity v relativně malém prostoru. Okamžitá množství arsenu v zařízení jsou velmi malá, což dále snižuje možnost otravy při případné těsnosti zařízení.

Ze zařízení (kondenzátoru arsenových par) odchází čistý vodík, s obsahem arsenu nižším než 10^{-3} obj. %. Je tedy postačující jeho spalování, bez nebezpečí znečištění ovzduší sloučeninami arsenu na zdraví škodlivou míru.

Příklad: Arsin připravený rozkladem $3,5\text{ kg}$ technického arsenidu zinečnatého (s obsahu $16\text{ }\%$ As) vodným roztokem kyseliny chlorovodíkové (s obsahu $20\text{ }\%$ HCl) se promývá alkalickým roztokem pyrogalolu (s složením $11\text{ }\%$ pyrogalolu p.a., $22\text{ }\%$ NaOH p.a., $67\text{ }\%$ H_2O) a vede do styku s kusovým hydroxydem sodným p.a. o hmotnosti 1 kg a dále do styku s práškovým kyslíčnickem fosforečným p.a. o hmotnosti $0,1\text{ kg}$. Arsin se dále zahřívá na teplotu $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ a po ochlazení na normální teplotu filtruje látkou s póry $10\text{ }\mu\text{m}$. Opětovným zahřátím plynem na teplotu $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ nastane úplný rozklad arsenu na jeho složky. Arsenové páry se kondenzují při teplotě $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ na kovovou modifikaci arsenu. Z uvedeného množství výchozího arsenidu zinečnatého se získá 1 kg vysoce čistého arsenu s obsahu $99,999\text{ až }99,9999\text{ }\%$ As.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Hydridový způsob přípravy vysoce čistého arsenu, vyznačující se tím, že se arsenid kovu 2. nebo 3. skupiny periodické soustavy rozloží vodou nebo vodným roztokem kyseliny načež se resultující arsin zbaví příměsí kyslíku chemisorbcí v roztoku redukčního činidla, příměsí sirovodíku a selenovodíku působením silných zásad, zejména hydroxydem alkalického kovu, a vlhkosti působením kyslíčnicku fosforečného a po filtraci přes porovitou látku s velikostí póru menší než $10\text{ }\mu\text{m}$ se arsin rozloží zahřátím na teplotu $500\text{ až }1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou $600\text{ až }900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a arsenové páry se z plynné fáze kondenzují při teplotě $100\text{ až }500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že arsín se před filtrací zbavuje příměsí nestálých sloučenin, zejména hydridů, jejich tepelným rozkladem při teplotách 100 až 600 °C.

3. Způsob podle bodů 1 až 2, vyznačený tím, že arsín se před svým rozkladem ředí plynem, zejména vodíkem v množství nejvíce 500 obj. dílů zředovacího plynu na 1 obj. díl arsínu.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že směs arsénové páry a vodíku, vznikající rozkladem arsínu, se před vstupem do kondenzátoru ředí plynem, s výhodou vodíkem, v množství nejvíce 800 obj. dílu zředovacího plynu na 1 obj. díl výchozí plyné směsi.